

УДК 541.64:539.3:543.422.4

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ

© 1995 г. В. Л. Фурер

Казанский инженерно-строительный институт

420043 Казань, ул. Зеленая, 1

Поступила в редакцию 30.05.94 г.

На примере полиэтилентерефталата выполнен расчет интенсивностей полос в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния макромолекул в процессе деформации полимера. Показано, что зависимость интенсивности полос от величины приложенной силы носит нелинейный характер и определяется ориентацией вектора производной дипольного момента молекулы по естественной координате относительно оси вращения. Для полос колебаний основной цепи, имеющих параллельный дихроизм, вклады в интенсивность от изменения ориентации вектора производной дипольного момента связи по естественной координате зависят от степени деформации, а полосы с перпендикулярным дихроизмом, для которых подобная зависимость отсутствует, менее чувствительны к изменению конформации цепи при деформации.

При растяжении полимеров происходит изменение набора и перераспределение поворотных изомеров в цепи макромолекулы [1 - 3]. Экспериментальные исследования колебательных спектров показали, что в процессе деформации меняется относительное содержание *гош-* и *транс*-конформаций основной цепи и ориентация молекул [4 - 8]. Ранее нами выполнен анализ интенсивностей полос в колебательных спектрах полимеров [9, 10]. В настоящей работе представлены результаты расчета кривых ИК-спектров макромолекул и спектров комбинационного рассеяния (КР) света с учетом перераспределения по поворотному составу полимера при растяжении. Решение подобной задачи представляет интерес, поскольку содержание поворотных изомеров зависит от способа получения полимера, фазового состояния макромолекул и определяет их макроскопические свойства.

МЕТОД РАСЧЕТА СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Для получения информации о распределении конформеров в макроцепях полимеров в зависимости от степени деформации необходим анализ интенсивностей полос в ИК- и КР-спектрах.

При изучении колебаний полимеров основные качественные закономерности устанавливаются для модельной системы связанных осцилляторов, а затем используются для характеристики реальных макромолекул [11]. Рассмотрим колебания системы из N одинаковых одномерных осцилляторов. Интенсивность полосы поглощения в ИК-спектре пропорциональна квадрату произ-

водной дипольного момента молекулы по нормальной координате

$$I = K \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2. \quad (1)$$

В свою очередь производная дипольного момента молекулы по нормальной координате равна

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} = \sum_{r=1}^N \frac{\partial \mu_r}{\partial q_r} l_{rs}, \quad (2)$$

где $(\partial \mu_r / \partial q_r)$ – производные дипольных моментов осцилляторов по координатам растяжения, а l_{rs} – формы нормальных колебаний. В случае периодических цепей вектор производной дипольного момента r -го осциллятора по координате растяжения можно выразить через вектор производной дипольного момента первого осциллятора и матрицу M , связывающую системы координат соседних осцилляторов

$$\frac{\partial \mu_r}{\partial q_r} = M^{r-1} \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1}, \quad (3)$$

а матрица форм колебаний имеет вид

$$l_{rs} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{rs\pi}{N+1}. \quad (4)$$

С учетом этого для производной дипольного момента системы по нормальной координате получим выражение

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_s} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \sum_{r=1}^N M^{r-1} \sin \frac{rs\pi}{N+1}. \quad (5)$$

Вычислив сумму ряда (5), после подстановки в формулу (1) определим интенсивность полос в ИК-спектре

$$I_s = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)^2 \frac{\sin^2 \frac{s\pi}{N+1} (1 - (-1)^s M^{N+1})^2}{\left(1 - 2M \cos \frac{s\pi}{N+1} + M^2 \right)^2}. \quad (6)$$

Колебания с малыми значениями фазового множителя s представляют наибольший интерес с точки зрения их использования в аналитических целях, так как они имеют максимальную интенсивность. Для больших N и малых s можно принять значение $\cos \frac{s\pi}{N+1} = 1$, а величиной M^{N+1} при $|M| < 1$ можно пренебречь. В этом приближении получим

$$I_s = \frac{2K}{N+1} \frac{\sin^2 \frac{s\pi}{N+1}}{(1-M)^4} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)^2. \quad (7)$$

При деформации цепи меняются формы нормальных колебаний и ориентация векторов производных дипольных моментов осцилляторов по координатам растяжения.

Допустим, периодическая цепь направлена вдоль оси x , и деформация происходит за счет увеличения числа осцилляторов, составляющих острый угол с этой осью. В таком случае производные дипольных моментов осцилляторов по координатам растяжения вычисляются следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial q_r} \right)_x = d_r \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_x, \quad \left(\frac{\partial \mu_r}{\partial q_r} \right)_y = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_y, \quad (8)$$

где $d_r = 1$ и -1 для осцилляторов, составляющих острый и тупой угол с осью x . Соответственно компоненты интенсивности полосы в ИК-спектре равны

$$I_y^s = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_y^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{s\pi}{2(N+1)},$$

$$I_x^s = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_x^2 \left(\sum_{r=1}^N \sin^2 \frac{rs\pi}{N+1} + 2 \sum_{i < j} d_i d_j \sin \frac{is\pi}{N+1} \sin \frac{js\pi}{N+1} \right). \quad (9)$$

Для усреднения интенсивности полос в ИК-спектре по ансамблю цепей осцилляторов нужно в формулу (9) подставить среднее значение коэффициентов d_i для разных конформаций

цепи. Допустим, что статистический вес осцилляторов, направленных по оси x , равен единице, а статистический вес противоположно направленных осцилляторов σ . Тогда $\langle d_i \rangle = \frac{1-\sigma}{1+\sigma}$ и

$$\langle I_y^s \rangle = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_y^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{s\pi}{2(N+1)}, \quad (10)$$

$$\langle I_x^s \rangle = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_x^2 \left(\sum_{r=1}^N \sin^2 \frac{rs\pi}{N+1} + 2 \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)^2 \sum_{i < j} \sin \frac{is\pi}{N+1} \sin \frac{js\pi}{N+1} \right).$$

Если разность свободных энергий между двумя конформациями цепи равна ΔF , то

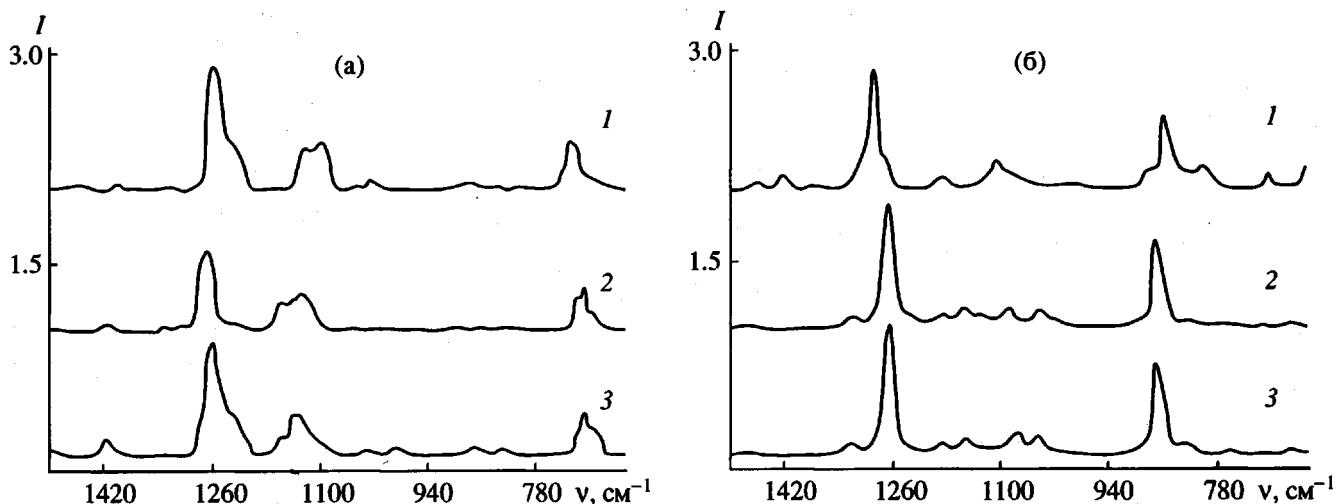
$$\sigma = \exp \left(-\frac{\Delta F}{RT} \right). \quad (11)$$

Под действием постоянной силы f , направленной вдоль оси x , статистический вес звена, ориентированного по оси, увеличивается в $\exp(-U/RT)$ раз, а для звеньев с противоположным направлением уменьшается [1]. Потенциальная энергия звена в поле внешней силы $U = -(fl)$, где l – длина звена [1]. Обозначив $a = (fl)/RT$, получим

$$\langle I_x^s \rangle = \frac{2K}{N+1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial q_1} \right)_x^2 \left(\sum_{r=1}^N \sin^2 \frac{rs\pi}{N+1} + 2 \left(\frac{e^{2a}-\sigma}{e^{2a}+\sigma} \right)^2 \sum_{i < j} \sin \frac{is\pi}{N+1} \sin \frac{js\pi}{N+1} \right). \quad (12)$$

Таким образом, деформация цепи приводит к уменьшению только одной из компонент интенсивности полос в ИК-спектре. Из формул (11) и (12) очевидно, что зависимость интенсивности полос от степени деформации носит нелинейный характер и определяется ориентацией вектора производной дипольного момента связи по координате растяжения относительно оси вращения. Аналогичные соотношения получаются для интенсивностей линий в спектрах КР, которые определяются ориентацией главных векторов тензора производной поляризуемости связи по естественной координате относительно оси вращения.

Общая схема расчета колебательных спектров макромолекул в процессе их растяжения может быть представлена следующим образом. На первом этапе необходимо выполнить конформационный анализ и установить статистические веса поворотных изомеров исследуемого полимера.



Экспериментальный (1) и рассчитанные для конформаций 65% *TGT* + 25% *TGG* + 10% *TTT* (2), 40% *TGT* + 60% *TTT* (3) ИК- (а) и УФ-спектры ПЭТФ (б) в области 650 - 1500 см⁻¹.

Затем рассчитываются ИК- и КР-спектры изолированной цепи для разных конформаций поворотящегося звена. В полимерах со сложными элементарными ячейками изомеры образуются путем вращения вокруг связей основной цепи и за счет различной ориентации боковых групп. Поскольку взаимодействие боковых групп разных звеньев обычно невелико, их в хорошем приближении можно рассматривать как слабо связанные осцилляторы. Для таких колебаний интенсивность полос будет зависеть от взаимной ориентации боковых групп, т.е. от средней величины матрицы, связывающей системы координат соседних звеньев, и направления производной дипольного момента связи по отношению к оси вращения. Для полос колебаний основной цепи, имеющих параллельный дихроизм, вклады в интенсивность от изменения ориентации вектора производной дипольного момента связи по естественной координате зависят от степени деформации и полосы с перпендикулярным дихроизмом, для которых подобная зависимость отсутствует, менее чувствительны к изменению конформации цепи при деформации.

Результирующая кривая поглощения в ИК-спектре строится путем сложения спектральных кривых конформеров с учетом их статистических весов. Поскольку используемый метод расчета ИК-спектров [11] применим только для периодических цепей, подобная схема может быть реализована лишь для макромолекул, содержащих достаточно протяженные последовательности звеньев, находящихся в одинаковой конформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для иллюстрации описанного подхода проведен анализ колебательных спектров ПЭТФ.

Методика расчета кривых поглощения в ИК-спектре ПЭТФ и необходимые силовые и электрооптические параметры приведены в работах [9, 10].

Рассмотрение ИК- и КР-спектров аморфных образцов ПЭТФ показывает, что их можно объяснить за счет колебаний *TGT*-, *TGG*- и *TTT*-конформеров этиленгликоловой части, а также *транс*- и *цис*-изомеров карбонильных групп терефталевого фрагмента (рисунок). При деформации волокон ПЭТФ изменение кратности вытяжки от 1.5 до 4.5 приводит к увеличению концентрации *транс*-конформеров от 33 до 66% [7]. Исходя из этих данных, мы рассчитали ИК- и КР-спектры изолированной макромолекулы ПЭТФ для разных соотношений между *транс*- и *гоши*-изомерами этиленгликоловой части; карбонильные группы терефталевого фрагмента находились при этом в *транс*-конформации. Такой расчет моделирует изменение колебательных спектров ПЭТФ в процессе высокоэластической деформации волокон.

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшие изменения происходят в области 1000 - 3000 см⁻¹ валентных колебаний связей С-С и С-О. При этом частоты полос меняются в гораздо меньшей степени, чем интенсивности. Вращение вокруг связи С-О сопровождается изменением полярности молекулы и лучше всего проявляется в ИК-спектрах; напротив, при вращении вокруг связи С-С меняется поляризуемость, и подобные поворотные изомеры легче регистрировать методом спектроскопии КР.

В большинстве экспериментальных исследований ИК-спектров ПЭТФ выделяют две группы полос с максимумами при 973 и 899 см⁻¹, которые относят к колебаниям *транс*- и *гоши*-конформеров этиленгликоловой части соответственно.

Полосы, связанные с *транс*-конформацией, показывают сильный параллельный дихроизм, а при нагружении ориентированных образцов ПЭТФ частота полосы 973 см⁻¹ уменьшается и контур ее изменяется. Полосы *гами*-конформеров имеют сравнительно малый дихроизм [7]. В экспериментальных спектрах КР ориентированных аморфных волокон ПЭТФ появляются полосы при 1000 и 1096 см⁻¹, отнесенные к *транс*-конформации этиленгликоловых звеньев, а полоса при 1030 см⁻¹ в процессе вытяжки исчезает, причем линии *транс*-конформации поляризованы вдоль оси волокна, линии *гами*-конформации деполяризованы [8].

В рассчитанных теоретически ИК- и КР-спектрах макромолекул ПЭТФ, соответствующих разной степени деформации, меняется контур полос в области 700, 1100 и 1250 см⁻¹ за счет увеличения доли *транс*-конформеров этиленгликоловой части.

Таким образом, рассмотрение модели связанных осцилляторов позволяет сделать качественно правильные выводы о поляризации полос, чувствительных к деформации, и объяснить изменения, наблюдаемые в колебательных спектрах в процессе деформации макромолекул на основе теории поворотной изомерии.

Автор выражает искреннюю признательность Л.А. Грибову за постановку задачи и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 466.
2. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. С. 391.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 440.
4. Волчек Б.З. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1961.
5. Веттергрен В.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1970.
6. Барапова С.А., Грибанов С.А., Ключник Б.Н., Пахомов П.М., Геллер В.Э., Шаблыгин М.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 290.
7. Yazdanian M., Ward I.M., Brody H. // Polymer. 1985. V. 26. № 12. P. 1779.
8. Adar F., Noether H. // Polymer. 1985. V. 26. № 12. P. 1935.
9. Абдуллин С.Н., Фурер В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 3. С. 421.
10. Абдуллин С.Н., Фурер В.Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 1. С. 82.
11. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977. С. 240.

Calculation of the Vibrational Spectra of Macromolecules during Deformation of a Polymer

V. L. Furer

Kazan Institute of Civil Engineering
ul. Zelenaya 1, Kazan, Tatarstan, 420043 Russia

Abstract – The variation of band intensities in the IR and Raman spectra of a polymer during its deformation was calculated for polyethylene terephthalate. The dependence of the band intensity on the applied force is non-linear and is determined by orientation of the vector of the dipole moment derivative of a molecule with respect to the natural coordinate measured relative to the axis of rotation. For bands of backbone vibrations with parallel dichroism, the contribution due to a change in the orientation of the vector of the derivative of the dipole moment depends on the degree of deformation, while bands with perpendicular dichroism exhibit no such dependence and are less sensitive to deformation-induced changes in chain conformation.